

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/015168 A1

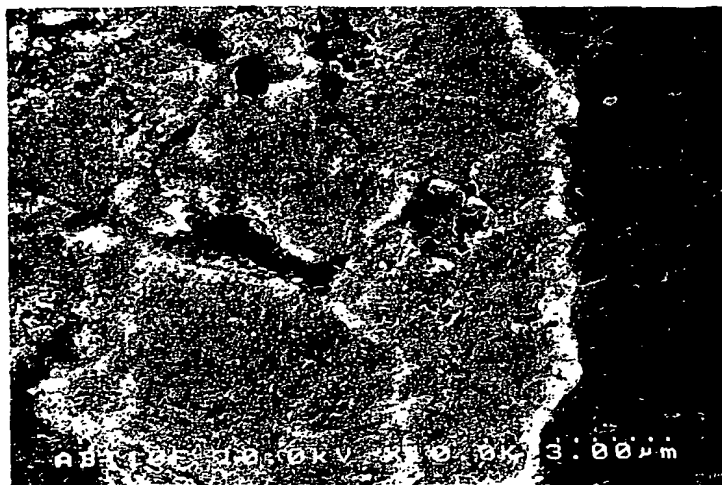
(51) 国際特許分類⁷: C23C 26/00, 30/00
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009981
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 6 日 (06.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-232685 2002 年 8 月 9 日 (09.08.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
755-8633 山口県 宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山岡 裕幸
(YAMAOKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県
宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株
式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 原田 義勝
(HARADA, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県
宇部市 大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株
式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 藤井 輝昭
(FUJII, Teruaki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大
字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研
究所内 Yamaguchi (JP). 大谷 慎一郎 (OTANI, Shinichi-
rou) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県 宇部市 大字小串
1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内
Yamaguchi (JP).

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL COATED WITH THIN CERAMIC FILM HAVING GRADED COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法



(57) **Abstract:** A material coated with a thin ceramic film having a graded composition, characterized in that it comprises a substrate and a thin ceramic coating film comprising a composite phase of a first phase having a silicon based ceramic component as a primary component and a second phase having a ceramic component having a composition except that of the first phase as a primary component, wherein the percentage of the presence of fine crystal particles of at least one ceramic component constituting the second layer increases in a graded way towards a surface layer; and a method for producing the material. The material exhibits an excellent functional property such as a photocatalyst function, an electric function, a thermal catalyst function or a catalyst carrying function, or high resistance to circumstances such as the resistance to oxidation, an alkali, or abrasion, in combination with excellent mechanical characteristics.

(57) 要約: 基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくと

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/015168 A1



(74) 代理人: 小林 正明 (KOBAYASHI, Masaharu); 〒169-0075 東京都 新宿区 高田馬場 1 丁目 3 3 番 2 号 三翔 第 1 3 3 ビル 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

も 1 種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることを特徴とする。本発明によれば、光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法が提供される。

明細書

傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法に関する。詳しくは、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、力学的特性を負担する第1相と各種機能を負担する表層並びにその近傍層の第2相からなり、なお且つ表層に向かった傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法に関する。

15

背景技術

従来、光触媒機能、電気的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の機能性や耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有するセラミックス材料について種々提案されている。

例えば、二酸化チタンに代表される半導体の光触媒機能については、チタニア被膜を基材表面に形成することが行われている。チタニア被膜を基材表面に形成する方法としては、ゾル・ゲル法とバインダ法がある。

ゾル・ゲル法は、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンのゾルをガラス、セラミックなどの耐熱性のある基材の表面にスプレーなどで塗布し、乾燥させてゲルを作り、500℃以上に加熱することで、強固なチタニア被膜を形成する方法である。基材の表面全体にチタニア粒子が存在するために、分解力が高く、また高硬度なチタニア被膜を形成することができる。

25

また、バインダ法は、チタニア粒子を基材の表面にバインダで固定する方法であり、バインダとしてはシリカなどの無機系、あるいはシリコーンなどの有機系を用いている。

- 5 ゾル・ゲル法では、チタニアの前駆体であるチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタンをチタニア被膜に変えるために、加熱処理を行うが、高温ではチタニアの結晶形がアナターゼからルチルに変わってしまうため、せいぜい500～700℃で加熱処理しており、そのためチタニア被膜と基材との接着性が不十分であるという問題があった。

さらに、ゾル・ゲル法では前記有機系チタンを塗布する回数が多く、多くの手間がかかることや、高価な設備を必要としコスト高であり、また有害な廃棄物が発生するといった問題があった。

- 15 また、バインダ法では、バインダとして基材との接着性が高く、しかも光触媒の分解機能の影響を受けない材料を用いることが必要であり、バインダの選択が効果に影響を与えるという問題があった。

- 20 また、バインダ法では、形成されたチタニア被膜の硬度が低いという問題があった。これは、バインダ法によるチタニア被膜の硬度を高めるためには、バインダを増やして接着力を高めれば良いが、その場合、チタニアはバインダに対して相対的に少なくなり、従って分解力が落ちる。逆に、バインダを減らすと基材の表面に露出するチタニアが増えるので分解力が高まるが、接着力が低くなりチタニア被膜が剥がれやすく、硬度が落ちるといった問題があった。

- 25 一方、繊維強化セラミックス基複合材料や粒子分散型セラミックス材料では、耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を付与するために表面をジルコニア等のセラミックス材料でコーティングすることが行われている。

しかしながら、例えば、SiCの基材にゾルゲル法でジルコニアをコーティングした場合、基材とジルコニア被膜との接着性が十分ではなく、

また、亀裂や欠陥ができやすいという問題があった。

- 5 本発明は、上記問題点を解決し、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、光触媒機能、電氣的機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- 10 本発明は、基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることからなる傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料に関する。

- 15 また、本発明は、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することからなる上記傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法に関する。

図面の簡単な説明

- 25 第1図は、本発明の実施例1で得られたアルミナボールの断面の表面付近を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第2図は、本発明の実施例1で得られたアルミナボールの最表面の構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第3図は、本発明の実施例1で得られたアルミナボールの触媒活性試験結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を
5 有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変
性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコー
ティングし、所定の熱処理を行うことにより、前記有機金属化合物又は
前記有機金属化合物成分を含む低分子量物が表面へと選択的に移行（ブ
10 リードアウト）し、その後所定の雰囲気中で焼成することにより、前記
有機金属化合物成分に由来する表面層（目的とする機能又は耐環境性を
有する層）を有するセラミックス薄膜が効果的に生成し、かつ前記セラ
ミックス薄膜は亀裂や欠陥がなく、基材との接着性にも優れていること
を見出した。

本発明において、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相は、
15 非晶質であっても結晶質であっても良い。ケイ素系セラミックス成分と
しては、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 の少なくとも1種が挙げられる
。

例えば、第1相のケイ素系セラミックス成分が SiO_2 （シリカ）で
ある場合には、シリカと固溶体或いは共融点化合物を形成し得る金属元
20 素或いは金属酸化物を含有していても良い。シリカと固溶体を形成し得
る金属元素（A）あるいはその酸化物がシリカと特定組成の化合物を形
成し得る金属元素（B）としては特に限定されるものではないが、例え
ば金属元素（A）としてチタン、また金属元素（B）としてアルミニウ
ム、ジルコニウム、イットリウム、リチウム、ナトリウム、バリウム、
25 カルシウム、ホウ素、亜鉛、ニッケル、マンガン、マグネシウム、鉄等
があげられる。

この第1相は、本発明で得られるセラミックス薄膜の内部相を形成し
ており、力学的特性を負担する重要な役割を演じている。セラミックス
薄膜全体に対する第1相の存在割合は99～40重量%であることが好

ましく、目的とする第2相の機能を十分に発現させ、なお且つ高い力学的特性をも発現させるためには、第1相の存在割合を50～95重量%の範囲内に制御することが好ましい。

- 5 一方、第2相を構成するセラミックス成分は、本発明では目的とする機能を発現させる上で重要な役割を演じるものであるが、その機能に応じて選択されるものである。第2相を構成するセラミックス成分としては、酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも1種が挙げられ、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BN 、 Al_2O_3 、 TiN 、 TiC 等が挙げられ、
10 る。例えば、光又は熱的触媒機能が要求される場合には、 TiO_2 或いはその共融点化合物やある特定元素により置換型の固溶体を形成したもの等が選択され、耐アルカリ性、耐酸化性、触媒機能、触媒担持機能が要求される場合には、 ZrO_2 が選択される。また、 Al_2O_3 は耐酸化性の付与、 TiN や TiC は耐磨耗性の付与としての機能付与が得ら
15 れる。また、圧電特性が期待される場合には、鉛／ジルコニウム／チタン系酸化物等が選択される。

- 特に、第2相を構成するセラミックス成分がチタニアである場合、通常その結晶形は700℃以上に加熱するとアナターゼからルチルに変わってしまうが、本発明においては、薄膜形成時の焼成を1300℃の高温で行っても、その結晶形はアナターゼのままであるので、高温焼成す
20 ることにより、基材との接着性を強固にすることができる。

第2相を構成するセラミックス成分の微細結晶の粒子径は、通常50nm以下である。光又は熱的触媒機能が要求される場合には、粒子径は15nm以下、特に10nm以下が好ましい。

- 25 本発明のセラミックス薄膜の表層部を構成する第2相の存在割合は、種類により異なるが、1～60重量%が好ましく、その機能を十分に発現させ、また高強度をも同時に発現させるには5～50重量%の範囲内に制御することが好ましい。

この第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶

粒子の存在割合は、表面に向って傾斜的に増大しており、その組成の傾斜が明らかに認められる領域の厚さを5～500nmの範囲に制御することが好ましい。尚、本発明において、第1相及び第2相の「存在割合」とは、第1相を構成するケイ素系セラミックス成分と第2相を構成するセラミックス成分全体、即ちセラミックス薄膜全体に対する第1相のケイ素系セラミックス成分及び第2相のセラミックス成分の重量%を意味している。

本発明における基板としては、ガラス、セラミックス、金属など、高温での焼成に耐えられるものであれば、どのような材質であってもよいが、耐熱性に優れたガラス又はセラミックスが好ましい。

また、その形状も板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、瓢箪型、ラグビーボール型など、どのような形であってもよい。また、基板が閉じた形であっても、蓋があってもなくてもよく、円管状や角管状、ファイバー状、マイクロバルーンのような中空の球状であってもよく、またハニカム状や多孔質であってもよい。

次に、本発明の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法について説明する。

本発明においては、有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより、傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料が得られる。

有機ケイ素重合体としては、特に制限はなく、ポリカルボシラン、ポリシラザン、ポリシラスチレン、メチルクロロポリシラン等が用いられる。有機ケイ素重合体の数平均分子量は200～10,000の範囲が好ましい。

有機金属化合物としては、一般式、 $M(OR')_n$ 或いは MR''_m (M は

金属元素、R' は炭素原子数 1 ～ 20 個を有するアルキル基またはフェニル基、R'' はアセチルアセトナート、m と n は 1 より大きい整数) を基本構造とする化合物が用いられる。

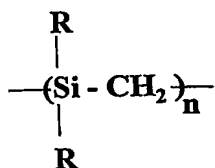
- 5 また、変性有機ケイ素重合体は、前記有機ケイ素重合体を前記有機金属化合物で修飾することにより得られる。変性有機ケイ素重合体の数平均分子量は 1,000 ～ 50,000 の範囲が好ましい。

本発明においては、前記変性有機ケイ素重合体における前記有機金属化合物の修飾状態を注意深く制御する必要がある。

- 10 以下に、変性ポリカルボシランの場合を説明する。

変性ポリカルボシランの基本的な製造方法は、特開昭 56-74126 号に極めて類似している。

変性ポリカルボシランは、主として一般式



(但し、式中の R は水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す。

- 15) で表される主骨格を有する数平均分子量が 200 ～ 10,000 のポリカルボシランと、一般式、 $\text{M}(\text{OR}')_n$ 或いは MR''_m (M は金属元素、R' は炭素原子数 1 ～ 20 個を有するアルキル基またはフェニル基、R'' はアセチルアセトナート、m と n は 1 より大きい整数) を基本構造とする有機金属化合物とから誘導されるものである。

- 20 ここで、本発明の傾斜組成を有するセラミックス薄膜を製造するには、上記有機金属化合物がポリカルボシランと 1 官能性重合体を形成し、かつ有機金属化合物の一部のみがポリカルボシランと結合を形成する緩慢な反応条件を選択する必要がある。その為には 280℃ 以下、好ましくは 250℃ 以下の温度で不活性ガス中で反応させる必要がある。この
- 25 反応条件では、上記有機金属化合物はポリカルボシランと反応したとし

ても、1官能性重合体として結合（即ちペンダント状に結合）しており、大幅な分子量の増大は起こらない。この有機金属化合物が一部に結合した変性ポリカルボシランは、ポリカルボシランと有機金属化合物の相

5 溶性を向上させる上で重要な役割を演じる。

尚、2官能以上の多くの官能基が結合した場合は、ポリカルボシランの橋掛け構造が形成されると共に顕著な分子量の増大が認められる。この場合は、反応中に急激な発熱と熔融粘度の上昇が起こる。一方、上記

10 1官能性重合体であり、かつ未反応の有機金属化合物が残存している場合は、逆に熔融粘度の低下が観察される。

本発明では、未反応の有機金属化合物を意図的に残存させる条件を選択することが望ましい。本発明では、主として上記変性ポリカルボシランと未反応状態の有機金属化合物或いは2～3量体程度の有機金属化合物が共存したものを出発原料として用いるが、変性ポリカルボシランのみでも、極めて低分子量の変性ポリカルボシラン成分が含まれる場合は、同様に本発明の出発原料として使用できる。また、ポリカルボシランと有機金属化合物の混合物を用いてもよい。

次に、前記有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物（以下前駆体ポリマーという）をトルエン、キシレン等の有機溶媒に溶解した溶液を基材の表面にコーティングする。

コーティング方法としては、ディップコーティング法やスピンコーティング法、塗布法、スプレー法など公知のコーティング方法が用いられる。

この際、前駆体ポリマーの濃度やコーティング回数を変えることにより、得られるセラミックス薄膜の厚みを、数10nm～数 μ mの範囲で調整することができる。

次に、前駆体ポリマーがコーティングされた基材に所定の熱処理を行

う。熱処理は後述の焼成雰囲気と同じ雰囲気中で、一般に $50 \sim 400^{\circ}\text{C}$ の範囲内で、数時間 ~ 30 時間の処理上条件が選択される。この熱処理の際に、前駆体ポリマー中の第2相成分の表面へのブリードアウトが進行し、目的とする傾斜組成の下地が形成される。

次いで、前記熱処理後の基材を、 $500 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより、目的とするケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が基材上に形成される。

焼成により生成するケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相は、前駆体ポリマーや前記焼成雰囲気の種類により変わってくる。例えば、酸化雰囲気では、 SiO_2 、窒素、アルゴン、真空等の不活性雰囲気では、 SiC 、アンモニア雰囲気では、 Si_3N_4 が主として生成する。また、前駆体ポリマーがポリシラザンの場合には、不活性雰囲気でも Si_3N_4 が主として生成する。

(実施例)

以下、本発明を実施例により説明する。

参考例 1

5リットルの三口フラスコに無水トルエン2.5リットルと金属ナトリウム400gとを入れ窒素ガス気流下でトルエンの沸点まで加熱し、ジメチルジクロロシラン1リットルを1時間かけて滴下した。滴下終了後、10時間加熱還流し沈殿物を生成させた。この沈殿物をろ過し、まずメタノールで洗浄した後、水で洗浄して、白色粉末のポリジメチルシラン420gを得た。

ポリジメチルシラン250gを水冷還流器を備えた三口フラスコ中に仕込み、窒素気流下、 420°C で30時間加熱反応させて数平均分子量

10

が1200のポリカルボシランを得た。

実施例 1

参考例1の方法により合成されたポリカルボシラン16gにトルエン
5 100gとテトラプトキシチタン64gを加え、100℃で1時間予備
加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそ
のまま5時間反応させ、更に250℃まで昇温して5時間反応して変性
ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低
10 分子量の有機金属化合物を共存させる目的で10gのテトラプトキシチ
タンを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合
物を得た。

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトル
エンに溶解させて10重量%のトルエン溶液にしたのち、直径2mmの
アルミナボール100gが入ったステンレス容器に100gの変性ポリ
15 カルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物のトルエン溶液を入れ
、真空下で含浸を行った。含浸後、アルミナボールを取り出し、大気中
に室温で放置して乾燥させた後、空气中、段階的に150℃まで加熱し
不融化させた後、1200℃の空气中で1時間焼成を行い、セラミック
ス薄膜被覆アルミナボールを得た。電子顕微鏡観察の結果、アルミナボ
20 ール表面に約0.5μmのコーティング層が形成されており、表面は1
0nm程度の微細なチタニアで覆われた構造になっていた。コーティン
グ層とアルミナボールとの密着性は非常に良好であり、コーティング層
の剥離は認められなかった。また、EPMAによる構成原子の分布状態
を調べたところ、最表面から0.1μmの領域でTi/Si(モル比)
25 =0.80、最表面から0.2~0.3μmの領域でTi/Si(モル
比)=0.20、最表面から0.4μm以上の領域ではTi/Si=0
.10と、表面に向かってチタニアが増大する傾斜組成になっているこ
とを確認した。

このアルミナボール1gと1ml中に10万個の大腸菌を含んだ水を

1 1

シャーレーに入れて、波長 352 nm の紫外線を 10 時間まで照射した。照射した後、この水を採取して寒天培地で培養することにより生存大腸菌数を測定した。その結果、10 時間の照射により大腸菌数は 20 個以下（検出下限以下）になっており、優れた光触媒機能を有することを確認した。

比較例 1

チタンテトライソプロポキシド 120 g を 1000 ml のイソプロパノールで希釈し、攪拌しながらジイソプロパノールアミン 40 g と水 100 g を添加し、さらに分子量 1000 のポリエチレングリコール 10 g を添加して透明なチタニアゾル液を調製した。

このチタニアゾル液 100 g を直径 2 mm のアルミナボール 100 g が入ったステンレス容器に入れ、真空下で含浸を行った。含浸後、アルミナボールを取り出し、大気中に室温で放置して乾燥させた後、600℃の空气中で 1 時間焼成を行い、セラミックス薄膜被覆アルミナボールを得た。電子顕微鏡観察の結果、アルミナボール表面に約 0.5 μm のコーティング層が形成されていることを確認した。しかしながらこのコーティング層とアルミナボールとの密着性は不足しており、手で触れるとコーティング層の剥離が認められた。

このアルミナボール 1 g と 1 ml 中に 10 万個の大腸菌を含んだ水をシャーレーに入れて、波長 352 nm の紫外線を 10 時間まで照射した。照射した後、この水を採取して寒天培地で培養することにより生存大腸菌数を測定した。その結果、10 時間の照射により大腸菌数は 500 個まで減少しており、光触媒機能は認められるもののその活性は低いものであった。また、この水中にはアルミナボールから剥離したコーティング層のチタニアが沈殿している様子が観察された。

実施例 2

参考例 1 の方法により合成されたポリカルボシラン 16 g にトルエン 100 g とテトラブトキシジルコニウム 64 g を加え、100℃で 1 時

1 2

間予備加熱させた後、150℃までゆっくり昇温してトルエンを留去させてそのまま5時間反応させ、更に250℃まで昇温して5時間反応して変性ポリカルボシランを合成した。この変性ポリカルボシランに意図的に低分子量の有機金属化合物を共存させる目的で5gのテトラブトキシジルコニウムを加えて、変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物を得た。

この変性ポリカルボシランと低分子量有機金属化合物の混合物をトルエンに溶解させたのち、スプレーガンを用いて炭化ケイ素製平板の片面に塗布した。この平板を、空气中、段階的に150℃まで加熱し不融化させた後、1400℃のアルゴンガス中で1時間焼成した。電子顕微鏡観察の結果、炭化ケイ素製平板表面に約10μmのコーティング層が形成されていた。このコーティング層はTEM観察の結果、ジルコニアと炭化ケイ素から構成されていた。また、EPMAによる構成原子の分布状態を調べたところ、最表面から1μmの領域でZr/Si（モル比）=0.80、最表面から3~4μmの領域でZr/Si（モル比）=0.25、最表面から5μm以上の領域ではZr/Si=0.10と、表面に向かってジルコニウムが増大する傾斜組成になっていることを確認した。

この炭化ケイ素製平板を空气中、1400℃で1時間熱処理し、室温まで冷却した後、電子顕微鏡観察を行った。その結果、コーティング層に亀裂等の異常は確認されず、また内部の炭化ケイ素にも酸化は認められなかった。すなわち、このコーティング層は炭化ケイ素の耐酸化コーティングとして十分な機能を有していることが確認できた。

25 比較例 2

ニューセラミックスNo. 8、53~58ページ（1996年）に記載の方法に従い、ジルコニウムテトラプロポキシドを主原料としてジルコニアゾルを作製し、これを実施例1の場合と同様に、炭化ケイ素製平板に塗布した後、1000℃の空气中で1時間焼成した。電子顕微鏡観

1 3

察の結果、炭化ケイ素製平板表面に約 $10\text{ }\mu\text{m}$ のコーティング層が形成されていた。このコーティング層はTEM観察の結果、ジルコニアから構成されていた。

- 5 この炭化ケイ素製平板を空气中、 1400°C で1時間熱処理し、室温まで冷却した後、電子顕微鏡観察を行った。その結果、コーティング層に多数の亀裂とコーティング層の剥離が認められ、また内部の炭化ケイ素にも酸化が認められた。すなわち、このコーティング層は炭化ケイ素の耐酸化コーティングとしての機能を全く有していないことが分かった

10 。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、基材との接着性に優れ、亀裂や欠陥がなく、光触媒機能、熱的触媒機能、触媒担持機能等の優れた機能性、又は耐酸化性、耐アルカリ性、耐磨耗性等の耐環境性を有すると共に、優れた力学的特性を併せ持つ傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料が得られる。
- 15

- 例えば、第2相を構成するセラミックス成分がチタニアである場合、通常その結晶形は 700°C 以上に加熱するとアナターゼからルチルに変わってしまうが、本発明においては、薄膜形成時の焼成を 1300°C の高温で行っても、その結晶形はアナターゼのままであるので、高温焼成することにより、基材との接着性を強固にすることができる。
- 20

また、基材がSiCである場合には、第1相をSiCとすることにより基材との接着性を強固にすることができる。

請求の範囲

- 5 1. 基材に、ケイ素系セラミックス成分を主体とする第1相と第1相以外の組成からなるセラミックス成分を主体とする第2相との複合相からなり、第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶粒子の存在割合が表層に向かって傾斜的に増大しているセラミックス薄膜が被覆されていることを特徴とする傾斜組成を有するセラミックス
- 10 薄膜被覆材料。
2. 第1相の存在割合が99～40重量%、第2相の存在割合が1～60重量%である請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。
3. 第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶
- 15 粒子の存在割合の傾斜が、表面から5～500nmの深さで存在する請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。
4. 第2相を構成する少なくとも1種のセラミックス成分の微細結晶の粒子径が50nm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。
- 20 5. 第2相を構成するセラミックス成分が、酸化物、窒化物及び炭化物の少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。
6. 第2相を構成するセラミックス成分が、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiN 、 TiC の少なくとも1種である請求の範囲第1項記
- 25 載の傾斜組成表面層を有するセラミックス。
7. 第2相を構成するセラミックス成分が、チタニアであり、その結晶粒径が15nm以下である請求の範囲第6項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。
8. チタニアの結晶形がアナターゼである請求の範囲第7項記載の傾

1 5

斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

9. ケイ素系セラミックス成分が、 SiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 の少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

10. セラミックス薄膜が、光及び／又は熱的触媒機能を有する請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

11. 基材が、ガラス又はセラミックスである請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

10 12. 有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することにより得られたものである請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料。

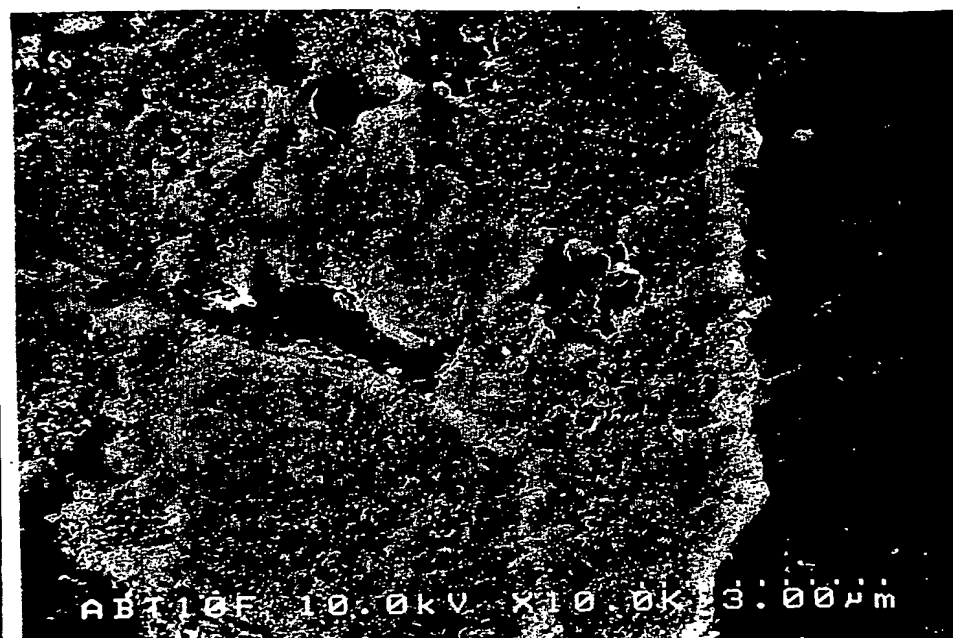
15 13. 有機ケイ素重合体を有機金属化合物で修飾した構造を有する変性有機ケイ素重合体、又は、有機ケイ素重合体あるいは前記変性有機ケイ素重合体と有機金属化合物との混合物を、基材の表面にコーティングし、所定の熱処理を行い、さらに酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、又は窒素を含む雰囲気中で焼成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法。

20 14. 有機金属化合物が、一般式、 $\text{M}(\text{OR}')_n$ 或いは MR''_m (M は金属元素、 R' は炭素原子数1～20個を有するアルキル基またはフェニル基、 R'' はアセチルアセトナート、 m と n は1より大きい整数)を基本構造とする化合物である請求の範囲第13項記載の傾斜組成を有するセラミックス薄膜被覆材料の製造方法。

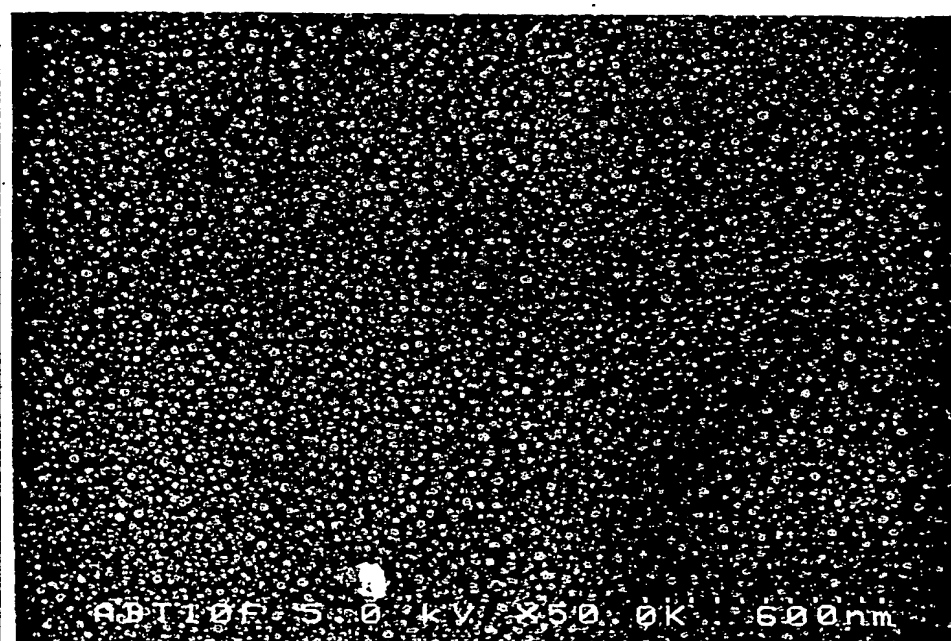
25

1 / 2

第1図



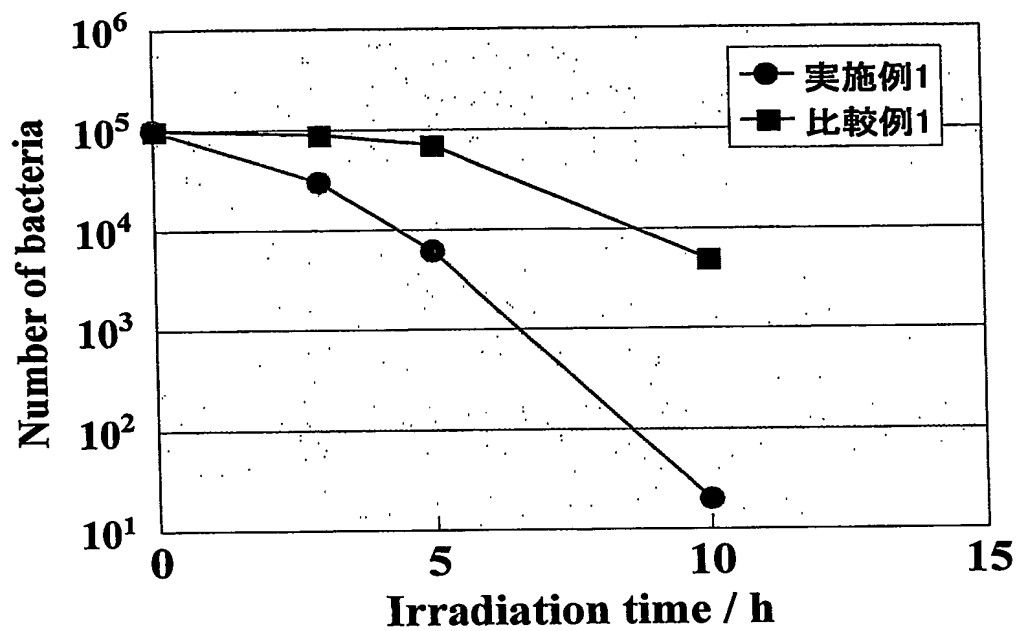
第2図



BEST AVAILABLE COPY

2 / 2

第3図

光照射: ブラックライト (352nm, 2mW/cm²)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C26/00, 30/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C26/00, 30/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-312459 A (Canon Inc.), 28 November, 1995 (28.11.95), (Family: none)	<u>1-6, 9-11</u> 7, 8, 12-14
A	JP 4-187583 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 06 July, 1992 (06.07.92), (Family: none)	12-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2003 (10.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int, C17 C23C 26/00, 30/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C23C 26/00, 30/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u> A	JP 7-312459 A (キヤノン株式会社) 1995. 11.28 (ファミリーなし)	<u>1-6, 9-11</u> 7, 8, 12-14
A	JP 4-187583 A (東海カーボン株式会社) 1992 .07.06 (ファミリーなし)	12-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423